Contents

1	An	Outline of Modern Thermodynamics · · · · · · 1				
	1.1	Challenges to the Second Law of Thermodynamics Coming from Two Sides · ·	⋯1			
	1.2	Root of Puzzlement: Carnot Theorem · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
	1.3 Uncertainty or Incompleteness of Clausius Inequality					
	1.4	Classification of Thermodynamics in the Current 21st Century	7			
	1.5	A Typical Case of Nondissipative Thermodynamics: Nonequilibrium Phase				
		Diagrams · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	. 8			
	1.6	A Typical Case of Dissipative Thermodynamics: Spiral Reactions $\cdots\cdots\cdots$	10			
	1.7	$Out-of-Thermodynamics \ Assumption \ for \ Reciprocal \ Relations \cdots \cdots$				
	1.8	Out-of-Thermodynamics Model for Dissipative Structures				
1.9 Dissipation Decrease Theorem						
	1.10	Some Fundamental Concepts and Definitions · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	14			
		Conclusion of this Outline · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
		rences · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
2	Brie	f Histories of Thermodynamics · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
	2.1	Ancient Knowledge on Heat · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
	2.2	Carnot Theorem · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
	2.3	The Nature of Heat · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
	2.4	The First Law of Thermodynamics · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	27			
	2.5	Absolute Scale of Temperature·····				
	2.6	The Second Law of Thermodynamics · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
	2.7	Entropy and Entropy Increase Principle · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	34			
	2.8	Macroscopic Rules for Collective Motion of a Large Amount of Particles $\cdot\cdot\cdot\cdot$				
	2.9	<u> </u>				
	2.10	Exploration of Modern Thermodynamics in the 20th Century				
		rences·····				
3	Fun	damentals of Classical Thermodynamics · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
	3.1	Some Fundamental Concepts in Classical Thermodynamics · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	•53			
		3.1.1 System and Surroundings · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
		3.1.2 Equilibrium State and Nonequilibrium State	. 54			
		3.1.3 State Variables and State Functions · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
		3.1.4 Reversible, Irreversible and Quasistatic Processes · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
		3.1.5 Spontaneous and Nonspontaneous Processes · · · · · · · · · · · · · · · · ·	57			



Contents

x

	3.2	Mathematical Expressions of Basic Laws of Thermodynamics		
		3.2.1	Expression of the First Law of Thermodynamics	
		3.2.2	Expression of the Second Law of Thermodynamics · · · · · · · · · ·	
	3.3		cal Equilibrium Thermodynamics·····	
	3.4		cal Nonequilibrium Thermodynamics · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
	3.5		on of Equilibrium·····	
	3.6		ation of Entropy Changes · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
	3.7		onship between Gibbs Free Energy and T or $p \cdots $	
	3.8		onship between Chemical Potential and T or $p \cdots $	
	3.9		Free Energy Changes of Chemical Reactions · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
4	Fur		tals of Modern Thermodynamics · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
	4.1		ıction·····	
	4.2		al Mathematical Expressions of Basic Laws · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
	4.3		Equilibrium Approximation·····	
	4.4	Calcul	ations of Entropy Productions · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
		4.4.1	For Heat Conduction · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
			For Heat Conduction together with Matter Transport · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
			General Expressions for Entropy Production Calculations	
	4.5		odynamic Coupling of Modern Thermodynamics	
	4.6		linger's "Negative Entropy" Conjecture · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
	4.7		osmotic Coupling Theory for ATP Biosynthesis · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
	4.8		al and Traditional Classifications of Thermodynamics · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
		4.8.1	Classifications of Thermodynamics · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
		4.8.2	$Traditional \ Classifications \ of \ Thermodynamics \cdots \cdots$	118
	4.9		n Classification of Thermodynamics·····	
	4.10		ded Carnot Theorem · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
	4.11		pation (or Entropy Production) Decrease Theorem · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
			••••••	
5	Diss		Thermodynamics · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
	5.1	-	ative Thermodynamics · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
	5.2		Dissipative Thermodynamics and Onsager Reciprocal Relations · · ·	
	5.3	•	al Reactions·····	
	5.4		y Production Minimization Principle · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
	5.5	Approx	simation of Onsager Reciprocal Relations · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	140
	5.6		ear Dissipative Thermodynamics and Prigogine Dissipative	
			res·····	
	5.7		d Pattern · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
	5.8		Emission·····	
	5.9	Chemie	cal Oscillation and "Brusselator" · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	146

Contents

	5.10	Turin	ng Structures and Propagating Waves · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	148	
	5.11	Prigo	gine's Carelessness on Thermodynamic Coupling	152	
	5.12	Ther	modynamic Coupling Model of Spiral Reactions · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	153	
	Refe	rences ·		157	
6	Thermodynamics Coupling Model for Activated Low-Pressure Diamond				
	Growth · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
	6.1	High-l	Pressure Diamond Syntheses · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	159	
	6.2 Activated Low-Pressure Diamond Growth from the Vapor Phase · · · · · · ·				
	6.3	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
	6.4	Some	Thermodynamic Models of the 1980s · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
		6.4.1	Quasiequilibrium Model · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
		6.4.2	Surface Reaction Thermodynamics Model · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	173	
		6.4.3	Defect-Induced Stabilization Model · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
	6.5	6.5 Thermodynamic Coupling Model · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
	6.6	Mecha	nism of Thermodynamic Coupling in Low-Pressure Diamond		
		Growt	h····	179	
	6.7	Other	Thermodynamic Models in 1990s for Low-Pressure Diamond		
			h · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
		6.7.1	Unified Barrier Model·····		
		6.7.2	Charged Cluster Model·····		
		6.7.3	Under-Saturated Crystal Growth Model · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
	6.8		thermodynamics" Model in 2005 · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
	Refe	rences ·		190	
7			ntive Thermodynamics and Binary Nonequilibrium Phase		
	Diag				
	7.1		BC in Mathematics · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
	7.2	The N	ature of CALPHAD·····	197	
	7.3		ssipative Thermodynamics and Nonequilibrium Phase Diagrams \cdots		
	7.4		odynamic Data of Activated Graphite · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
			Gibbs Free Energy Method · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
		7.4.2	Equilibrium Constant Method	203	
	7.5	Calcul	ation Principle of Nonequilibrium Phase Diagrams · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	205	
	7.6	Calcul	ation Method of Nonequilibrium Phase Diagrams · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	207	
		7.6.1	Detailed Calculation Steps · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	207	
		7.6.2	Different Kinds of Phase Lines · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	208	
	7.7	T-X	Nonequilibrium Phase Diagrams for C-H System · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	210	
	7.8	T-p	– X Nonequilibrium Phase Diagrams for C-H and C-O Systems · ·	214	
	7.9	T - X	Nonequilibrium Phase Diagrams for C-(H+O) Systems · · · · · · · ·	216	
	7.10	Gas (Composition Nonequilibrium Phase Diagrams for C-H Systems · · ·	218	
	7.11	Influ	ences of Gas Composition on Orientation of Crystal Growth · · · · ·	220	

xii Contents

	Refe	rences······222			
8	Noi	Nondissipative Thermodynamics and Ternary Nonequilibrium Phase			
	Diagrams				
	8.1	Bachmann's Empirical Phase Diagram · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
	8.2	Projective Nonequilibrium Phase Diagrams for C-H-O Systems · · · · · · · · · 228			
	8.3	Influences of T and p on Projective Phase Diagrams for C-H-O Systems ··· · 232			
	8.4	Marinelli's Critical Experimental Phase Diagram · · · · · · · 234			
	8.5	Cross-Section Nonequilibrium Phase Diagrams for C–H–O Systems $\cdots 235$			
	8.6	Nonequilibrium Phase Diagrams for C-H-X Systems			
	8.7	Nonequilibrium Phase Diagrams for Low-Pressure cBN Syntheses · · · · · · · · 238			
	8.8	Evaluations and Brief Summary on Nonequilibrium Phase Diagrams $\cdots 243$			
	Refe	rences244			
9	Carat-Size Low-Pressure Diamonds and Other Thermodynamic Issues · · · · · · 247				
	9.1	Carat-Size Gem-Quality Low-Pressure Diamond Growth · · · · · · · · · · · · 247			
	9.2	Fluctuation of Equilibrium States and Stationary Nonequilibrium States $\cdots 255$			
	9.3	Some Discussions on Classification of Thermodynamics $\cdots 256$			
	9.4	What is "Thermodynamics" and What is "the Second Law of			
		Thermodynamics"			
	9.5	Thermodynamic Weakness of Physicists—Complex Systems · · · · · · · · · 262			
	9.6	About "Nonequilibrium Thermodynamics of Small Systems" · · · · · · · · · 269			
	9.7	Conclusion of this Book······270			
	Refe	rences270			
In	dex ·	271			